

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月18日

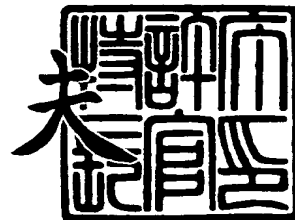
出願番号  
Application Number: 特願2002-367042  
[ST. 10/C]: [JP2002-367042]

出願人  
Applicant(s): 本田技研工業株式会社  
JSR株式会社

2003年10月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3082226

【書類名】 特許願

【整理番号】 J010-10244

【提出日】 平成14年12月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 金岡 長之

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 井口 勝

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 満田 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 相馬 浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 大月 敏敬

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100081994

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 高畑 ちより

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912908

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

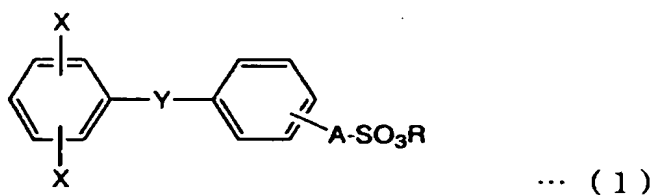
【発明の名称】 新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体、ポリアリーレン、スルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに高分子固体電解質およびプロトン伝導膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表されることを特徴とする芳香族スルホン酸エステル誘導体；

【化 1】



(式中、Xはフッ素を除くハロゲン原子、 $-\text{OSO}_3\text{CH}_3$ および $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$ から選ばれる原子または基を示し、Yは2価の有機基を示し、Aは $-(\text{CH}_2)_m-$ または $-(\text{CF}_2)_m-$  (但し、mは1～10の整数)を示し、Rは炭素原子数4～20の炭化水素基を示す。)

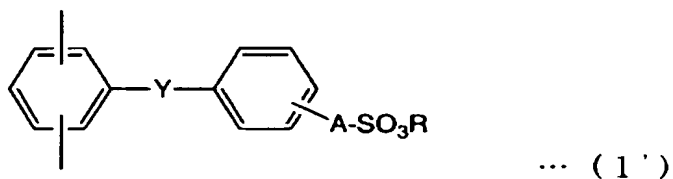
【請求項 2】

上記一般式 (1) 中のYが電子吸引性基であることを特徴とする請求項 1 に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体。

【請求項 3】

芳香族化合物から導かれる構成単位からなり、少なくとも下記一般式 (1') で表される構成単位を含むことを特徴とするポリアリーレン；

【化 2】



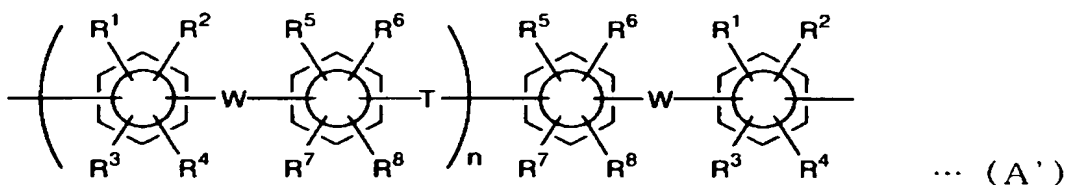
(式中、Yは2価の有機基を示し、Aは $-(\text{CH}_2)_m-$ または $-(\text{CF}_2)_m-$  (

但し、 $m$ は1～10の整数)を示し、 $R$ は炭素原子数4～20の炭化水素基を示す。))。

#### 【請求項4】

上記一般式(1')で表される構成単位0.5～100モル%と、下記一般式(A')で表される構成単位0～99.5モル%とからなることを特徴とする請求項3に記載のポリアリーレン；

#### 【化3】



(式中、 $R^1 \sim R^8$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリル基およびアリアル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示し、 $W$ は2価の電子吸引性基を示し、 $T$ は2価の有機基を示す。)

#### 【請求項5】

請求項3または4に記載のポリアリーレンを加水分解して得られることを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレン。

#### 【請求項6】

請求項1に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体を少なくとも含む芳香族化合物をカップリング重合し、得られたポリアリーレンを加水分解することを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法。

#### 【請求項7】

請求項5に記載のスルホン酸基を有するポリアリーレンからなることを特徴とする高分子固体電解質。

#### 【請求項8】

請求項7に記載の高分子固体電解質を含んでなることを特徴とする燃料電池用プロトン伝導膜。

#### 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体、該化合物から導かれる構成単位を含むポリアリーレン、該ポリアリーレンを加水分解してなるスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに前記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなる高分子固体電解質、該高分子固体電解質を含んでなるプロトン伝導膜に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電解質は、通常、（水）溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これが固体系に置き替えられている。その第1の理由としては、例えば、電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さであり、第2の理由としては、軽薄短小・高電力化への移行である。

## 【0003】

従来、プロトン伝導性材料としては、無機物、有機物の両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフイオン（商品名、デュポン社製）を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーフルオロアルキルカルボン酸ポリマーや、ポリベンズイミダゾールやポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー（Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492 (1993)、Polymer Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p. 735~736 (1994)、Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993)）などのポリマーが挙げられる。

## 【0004】

また、プロトン伝導性材料としては、スルホン化されたポリアリーレンが知られており、このスルホン化ポリマーは、通常芳香族化合物を重合してポリマーを

製造し、次いでこのポリマーとスルホン化剤とを反応させてポリマーにスルホン酸基を導入することにより得られる。

しかしながら、従来の方法では、スルホン酸を導入する際に濃硫酸、発煙硫酸、クロル硫酸などのスルホン化剤が大量に用いるため製造上の危険性が大きいこと、プラントの材質に制限があること、ポリマーを回収する際の廃液処理の負荷が大きいことなどの問題がある。また、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、および導入位置を制御することが容易ではないという問題もある。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような従来技術における問題点を解決するものであって、多量のスルホン化剤を使用することなくスルホン酸基を有するポリアリーレンが製造でき、ポリマーを回収時の処理の負荷が小さく、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、および導入位置を制御することが容易であるスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法およびそれにより得られるスルホン酸基を有するポリアリーレン、該スルホン酸基を有するポリアリーレンの製造に好適に用いられる新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体およびポリアリーレンを提供することを目的としている。

#### 【0006】

また、本発明は上記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなる高分子固体電解質および該高分子固体電解質を含んでなるプロトン伝導膜を提供することを目的としている。

#### 【0007】

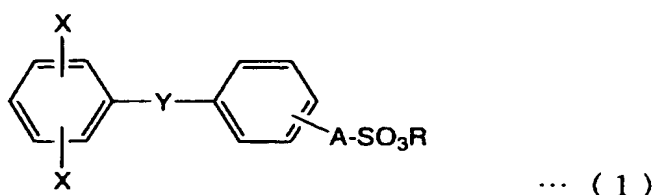
##### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記の新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体、ポリアリーレン、スルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに高分子固体電解質、プロトン伝導膜およびその製造方法が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

(1) 下記一般式(1)で表されることを特徴とする芳香族スルホン酸エステル誘導体；

【0008】

【化4】



【0009】

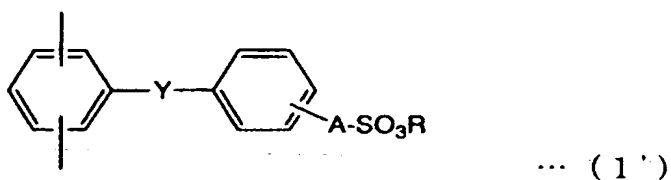
(式中、Xはフッ素を除くハロゲン原子、 $-\text{OSO}_3\text{CH}_3$ および $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$ から選ばれる原子または基を示し、Yは2価の有機基を示し、Aは $-(\text{CH}_2)_m$ —または $-(\text{CF}_2)_m$ —(但し、mは1～10の整数)を示し、Rは炭素原子数4～20の炭化水素基を示す。)

(2) 上記一般式(1)中のYが電子吸引性基であることを特徴とする(1)に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体。

(3) 芳香族化合物から導かれる構成単位からなり、少なくとも下記一般式(1')で表される構成単位を含むことを特徴とするポリアリーレン；

【0010】

【化5】



【0011】

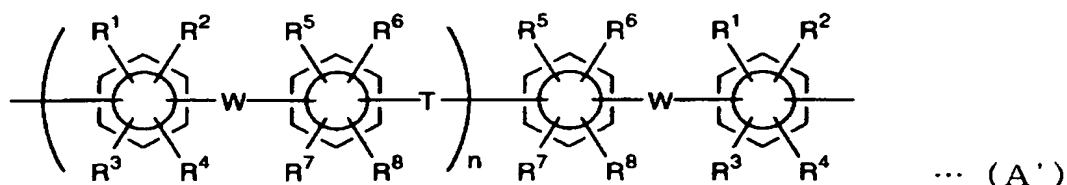
(式中、Yは2価の有機基を示し、Aは $-(\text{CH}_2)_m$ —または $-(\text{CF}_2)_m$ —(但し、mは1～10の整数)を示し、Rは炭素原子数4～20の炭化水素基を示す。)

(4) 上記一般式(1')で表される構成単位0.5～100モル%と、下記一般式(A')で表される構成単位0～99.5モル%とからなることを特徴とする(3)に記載のポリアリーレン；

【0012】



## 【化6】



## 【0013】

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリル基およびアリール基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示し、Wは2価の電子吸引性基を示し、Tは2価の有機基を示す。)

(5) (3) または (4) に記載のポリアリーレンを加水分解して得られることを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレン。

(6) (1) に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体を少なくとも含む芳香族化合物をカップリング重合し、得られたポリアリーレンを加水分解することを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法。

(7) (5) に記載のスルホン酸基を有するポリアリーレンからなることを特徴とする高分子固体電解質。

(8) (7) に記載の高分子固体電解質を含んでなることを特徴とする燃料電池用プロトン伝導膜。

## 【0014】

## 【発明の具体的説明】

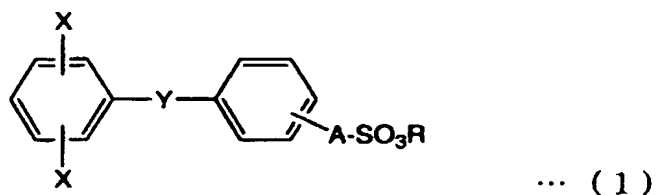
以下、本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体、ポリアリーレン、スルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに高分子固体電解質およびプロトン伝導膜について具体的に説明する。

(芳香族スルホン酸エステル誘導体)

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体は、下記一般式(1)で表される。

## 【0015】

## 【化7】



## 【0016】

式中、Xはフッ素を除くハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素）、 $-\text{OSO}_3\text{C}$   
 $\text{H}_3$ および $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$ から選ばれる原子または基を示す。

Yは2価の有機基を示し、例えば $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ （  
 ここで、pは1～10の整数である）、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$   
 $-\text{SO}_2-$ などの電子吸引性基、

$-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ および下記式

## 【0017】

## 【化8】



## 【0018】

で表される基などの電子供与性基などが挙げられる。

Yとしては、スルホン酸基を有するポリアリーレンとしたときに酸強度を上げ  
 ことができる、スルホン酸の脱離温度を上げられることから電子吸引性基が好  
 ましく、特に $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ が好ましい。

なお、電子吸引性基とは、ハメット（Hammett）置換基常数がフェニル基のm  
 位の場合、0.06以上、p位の場合、0.01以上の値となる基をいう。

## 【0019】

Aは $-(\text{CH}_2)_m-$ または $-(\text{CF}_2)_m-$ を示す。mは1～10、好ましくは  
 1～8の整数を示す。

Rは炭素原子数4～20の炭化水素基を示し具体的にはtert-ブチル基、  
 iso-ブチル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ネオペンチル基、シクロ

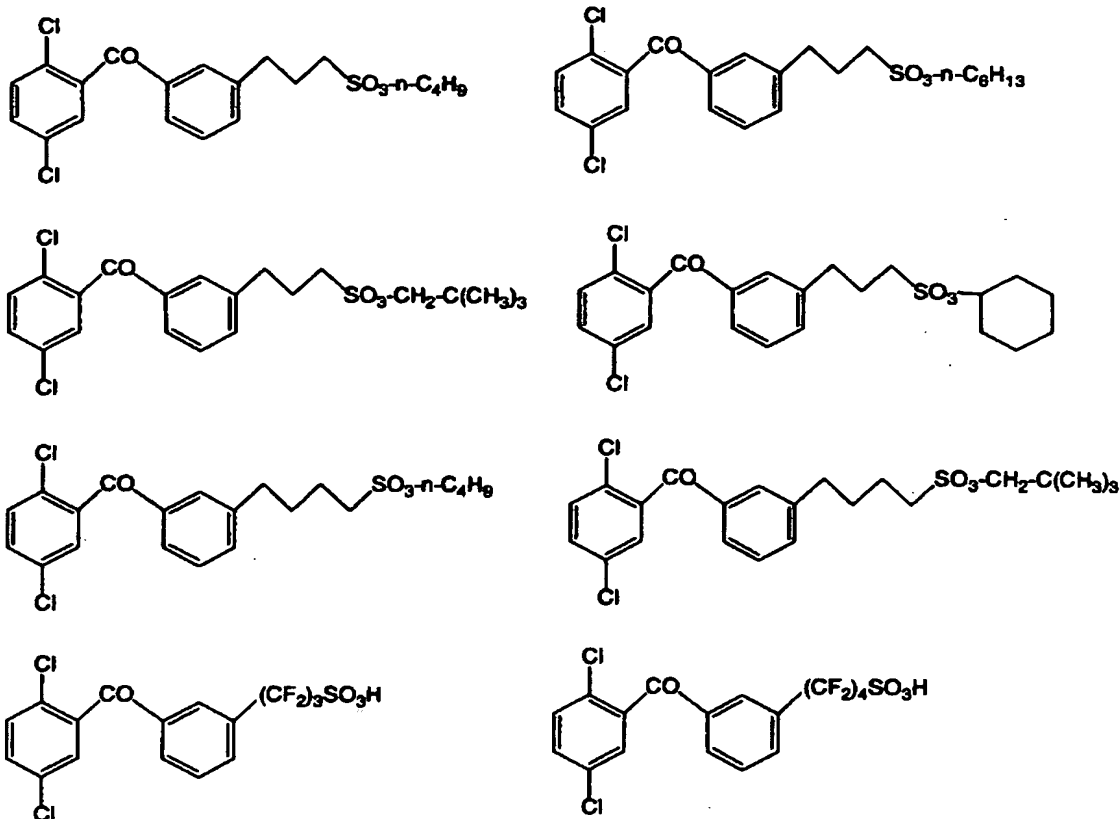
ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、2-エチルヘキシル基、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプチル基、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプチルメチル基、テトラヒドロフルフリル基、2-メチルブチル基、3,3-ジメチル-2,4-ジオキソランメチル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプチルメチル基などの直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基、脂環式炭化水素基、5員の複素環を有する炭化水素基などが挙げられる。これらのうちネオペンチル基、テトラヒドロフルフリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプチルメチル基が好ましく、さらにはネオペンチル基が好ましい。

#### 【0020】

上記一般式（1）で表される本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体としては、以下のような化合物が挙げられる。

#### 【0021】

## 【化9】



## 【0022】

また、上記一般式(1)で表される本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体として、上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物、上記化合物において $-CO-$ が $-SO_2-$ に置き換わった化合物、上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わり、かつ $-CO-$ が $-SO_2-$ に置き換わった化合物なども挙げられる。

これらの芳香族スルホン酸エステル誘導体中のエステル基は1級アルコール由来で、 $\beta$ 炭素が3級または4級炭素であることが、重合工程中の安定性に優れ、脱エステル化によるスルホン酸の生成に起因する重合阻害や架橋を引き起こさない点で好ましく、さらには、これらのエステル基は1級アルコール由来で $\beta$ 位が4級炭素であることが好ましい。

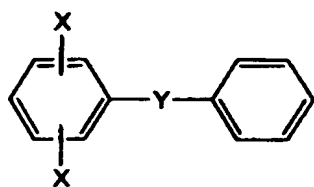
## 【0023】

(芳香族スルホン酸エステル誘導体の合成法)

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体は、例えば下記式 (2)

【0024】

【化10】



… (2)

【0025】

(式中、XおよびYは、それぞれ式 (1) 中のXおよびYと同様の原子または基を示す。)

で表される芳香族炭化水素に $-A-SO_3R$ で表されるスルホ (フルオロ) アルキル基を導入することにより合成することができ、具体的には以下のようにして合成される。

【0026】

芳香族炭化水素系高分子に $-A-SO_3R$ で表されるスルホ (フルオロ) アルキル基を側鎖に導入する際に用いるスルホ (フルオロ) アルキル化方法には、特に制限はないが、具体的な方法として例えば、J. Amer. Chem. Soc., 76, 5357-5360 (1954) に記載されているような示すサルトンを用いて芳香族環にスルホ (フルオロ) アルキル基を導入する方法がある。

【0027】

また、芳香族環の水素をリチウムに置換し、次いでジハロゲノ (フルオロ) アルカンでハロゲノ (フルオロ) アルキル基に代え、スルホ (フルオロ) アルキル基に変換する方法やテトラメチレンハロゲニウムイオンを用いてハロゲノブチル基を導入し、ハロゲンをスルホン酸基に変換する方法などがある。

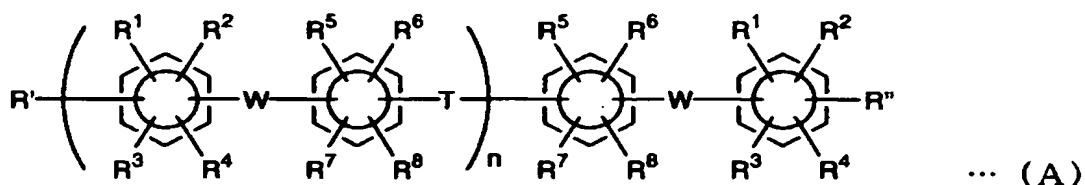
(スルホン酸基を有するポリアリーレン)

本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレンは、上記一般式 (1) で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも1種のモノマーを単独で重合するか、または上記一般式 (1) で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、他の芳香族モノマー、好

ましくは下記一般式 (A) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーとを共重合して得られるポリアリーレンを加水分解したものである。

【0028】

【化 11】



【0029】

上記一般式 (A) 中、 $R'$  および  $R''$  は互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子を除くハロゲン原子または  $-OSO_2Z$  (ここで、 $Z$  はアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す。) で表される基を示す。

$Z$  が示すアルキル基としてはメチル基、エチル基などが挙げられ、フッ素置換アルキル基としてはトリフルオロメチル基などが挙げられ、アリール基としてはフェニル基、 $p$ -トリル基などが挙げられる。

【0030】

$R^1 \sim R^8$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリル基およびアリール基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の原子または基を示す。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基などが好ましい。

【0031】

フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられ、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが好ましい。

アリル基としては、プロペニル基などが挙げられ、

アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。

**【0032】**

Wは2価の電子吸引性基を示し、電子吸引性基としては、上述したものと同様のものが挙げられる。

Tは2価の有機基であって、電子吸引性基であっても電子供与性基であってもよい。電子吸引性基および電子供与性基としては、上述したものと同様のものが挙げられる。

**【0033】**

nは0または正の整数であり、上限は通常100、好ましくは80である。

上記一般式(A)で表される化合物として具体的には、n=0の場合、例えば4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンズアニリド、ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン、2,2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において4位に置換したハロゲン原子の少なくとも1つ以上が3位に置換した化合物などが挙げられる。

**【0034】**

また n=1の場合、上記一般式(A)で表される具体的な化合物には、例えば4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4,4'-ビス[(4-クロロフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[(4-クロロフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[(4-クロロフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において4位に置換したハロゲン原子が3位に置換した化合物、さらにこれらの化合物においてジフェニルエーテルの4位に置換した基の少なくとも1つが3位に置換した化合

物などが挙げられる。

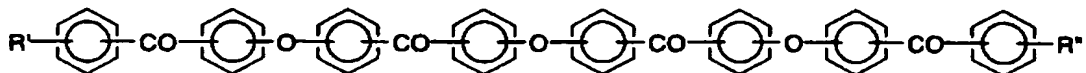
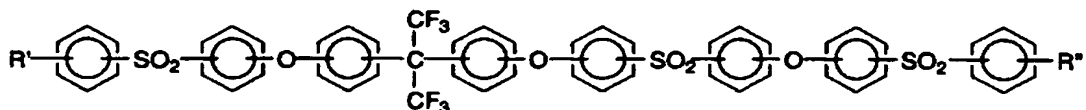
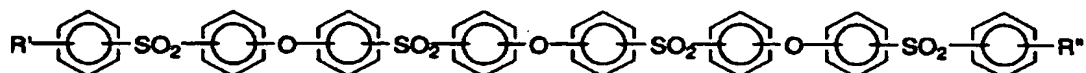
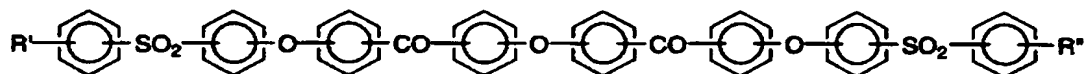
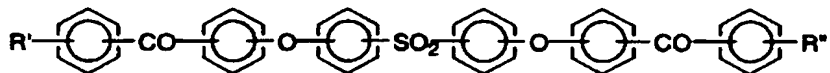
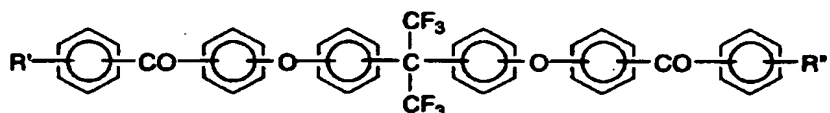
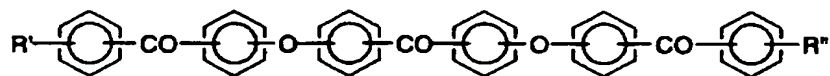
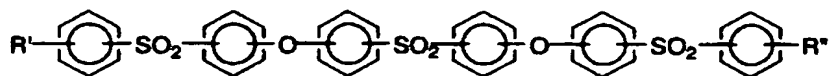
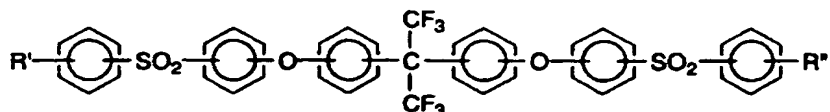
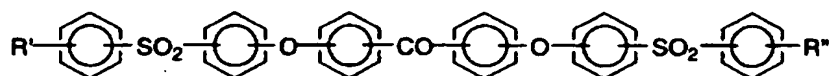
【0035】

さらに上記一般式 (A) で表される化合物としては、2,2-ビス [4- {4- (4-クロロベンゾイル) フェノキシ} フェニル] -1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス [4- {4- (4-クロロベンゾイル) フェノキシ} フェニル] スルホン、および下記式で表される化合物が挙げられる。

【0036】



## 【化 12】



## 【0037】

上記一般式 (A) で表される化合物は、例えば以下に示す方法で合成することができる。

まず電子吸引性基で連結されたビスフェノールを対応するビスフェノールのアルカリ金属塩とするために、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキサイドなどの誘

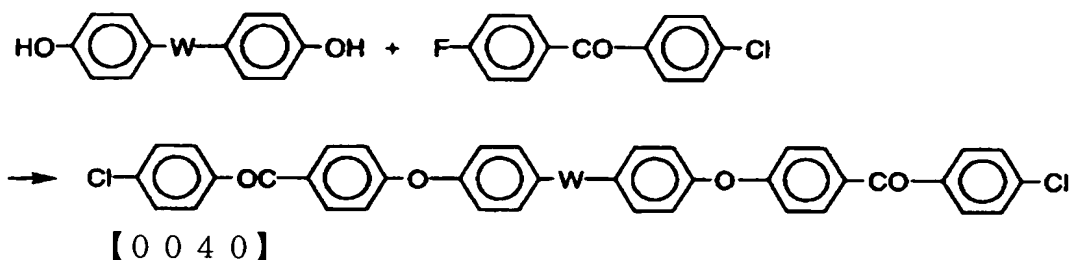
電率の高い極性溶媒中でリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などを加える。

#### 【0038】

通常、アルカリ金属はフェノールの水酸基に対し、過剰気味で反応させ、通常、1.1～2倍当量を使用する。好ましくは、1.2～1.5倍当量の使用である。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、クロロベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールなどの水と共沸する溶媒を共存させて、電子吸引性基で活性化されたフッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された芳香族ジハライド化合物、例えば、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-クロロフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4-フルオロフェニル-4'-クロロフェニルスルホン、ビス(3-ニトロ-4-クロロフェニル)スルホン、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロビフェニル、2,5-ジフルオロベンゾフェノン、1,3-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼンなどを反応させる。反応性から言えば、フッ素化合物が好ましいが、次の芳香族カップリング反応を考慮した場合、末端が塩素原子となるように芳香族求核置換反応を組み立てる必要がある。活性芳香族ジハライドはビスフェノールに対し、2～4倍モル、好ましくは2.2～2.8倍モルの使用である。芳香族求核置換反応の前に予め、ビスフェノールのアルカリ金属塩としていてもよい。反応温度は60℃～300℃で、好ましくは80℃～250℃の範囲である。反応時間は15分～100時間、好ましくは1時間～24時間の範囲である。最も好ましい方法としては、下記式で示される活性芳香族ジハライドとして反応性の異なるハロゲン原子を一個ずつ有するクロロフルオロ体を用いることであり、フッ素原子が優先してフェノキシドと求核置換反応が起きるので、目的の活性化された末端クロロ体を得るのに好都合である。

#### 【0039】

## 【化 13】



(式中、Wは一般式 (A) に関して定義した通りである。)

または特開平 2-159 号公報に記載のように求核置換反応と親電子置換反応を組み合わせ、目的の電子吸引性基、電子供与性基からなる屈曲性化合物の合成方法がある。

具体的には電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライド、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホンをフェノールとで求核置換反応させてビスフェノキシ置換体とする。次いで、この置換体を例えば、4-クロロ安息香酸クロリドとのフリーデルクラフト反応から目的の化合物を得る。ここで用いる電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライドは上記で例示した化合物が適用できる。フェノール化合物は置換されていてもよいが、耐熱性や屈曲性の観点から、無置換化合物が好ましい。なお、フェノールの置換反応にはアルカリ金属塩とするのが、好ましく、使用可能なアルカリ金属化合物は上記に例示した化合物を使用できる。使用量はフェノール 1 モルに対し、1.2～2 倍モルである。反応に際し、上述した極性溶媒や水との共沸溶媒を用いることができる。ビスフェノキシ化合物を塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化亜鉛などのルイス酸のフリーデルクラフト反応の活性化剤存在下に、アシル化剤として、クロロ安息香酸クロライドを反応させる。クロロ安息香酸クロライドはビスフェノキシ化合物に対し、2～4 倍モル、好ましくは 2.2～3 倍モルの使用である。フリーデルクラフト活性化剤は、アシル化剤のクロロ安息香酸などの活性ハライド化合物 1 モルに対し、1.1～2 倍当量使用する。反応時間は 15 分～10 時間の範囲で、反応温度は -20℃から 80℃の範囲である。使用溶媒は、フリーデルクラフト反応に不活性な、クロロベンゼンやニトロベンゼンなどを用いることができる。

【 0 0 4 1 】

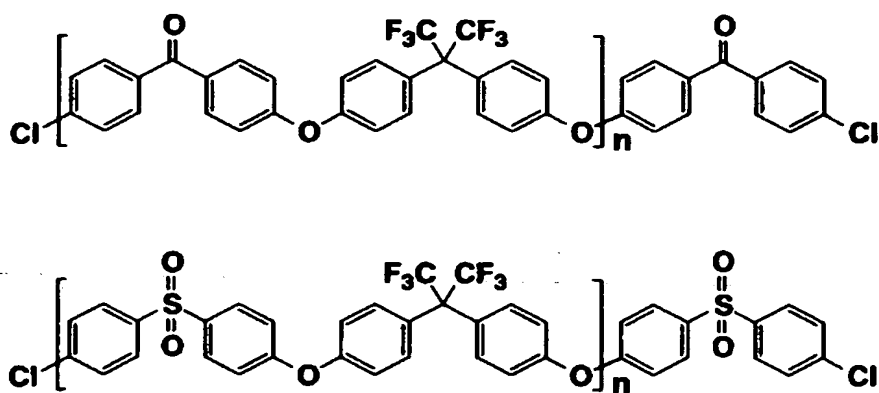
また、一般式 (A) において、 $n$  が 2 以上である重合体は、例えば、一般式 (A) において電子供与性基 T であるエーテル性酸素の供給源となるビスフェノールと、電子吸引性基 W である、 $>C=O$ 、 $-SO_2-$ 、および／または  $>C(CF_3)_2$  とを組み合わせた化合物、具体的には 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノールのアルカリ金属塩と過剰の 4,4-ジクロロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホンなどの活性芳香族ハロゲン化合物との置換反応を N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホランなどの極性溶媒存在下で前記単量体の合成手法に順次重合して得られる。

## 【0042】

このような化合物の例示としては、下記式で表される化合物などを挙げることができる。

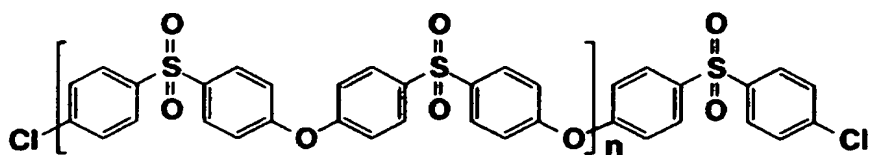
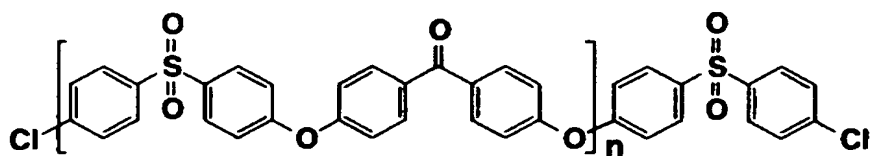
## 【0043】

## 【化14】



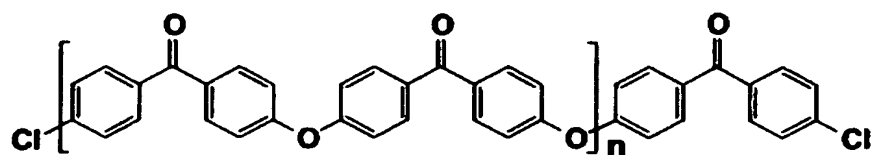
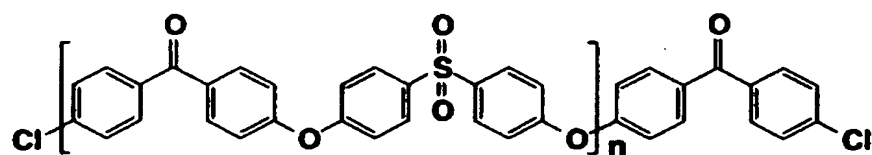
## 【0044】

## 【化15】



【0045】

## 【化16】



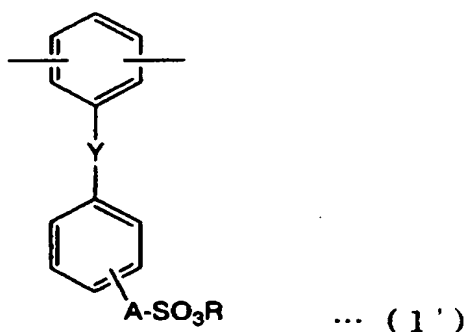
【0046】

上記において、nは2以上、好ましくは2～100である。

本発明に係るポリアリーレンは、芳香族化合物から導かれる構成単位からなり、少なくとも下記一般式(1')で表される構成単位を含んでいる。

【0047】

## 【化17】



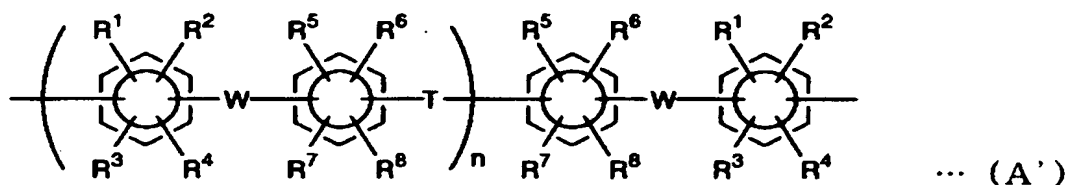
【0048】

式中、Y、AおよびRは、上記一般式(1)中のY、AおよびRと同様の基である。

本発明に係るポリアリーレンを構成する上記一般式(1')以外の構成単位は例えば下記一般式(A')で表される。

【0049】

## 【化18】



【0050】

式中、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>、WおよびTは、上記一般式(A)中のR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>、WおよびTと同様の原子または基であり、nは上記一般式(A)中のnと同義である。

本発明に係るポリアリーレン中の上記一般式(1')で表される構成単位の含有割合は、特に限定されないが、好ましくは0.5~100モル%、より好ましくは10~99.999モル%である。また、本発明に係るポリアリーレン中の上記一般式(A')で表される構成単位の含有割合は、好ましくは0~99.5モル%、より好ましくは0.001~90モル%である。

【0051】

(ポリアリーレンの合成)

本発明に係るポリアリーレンは、上記一般式(1)で表される芳香族スルホン

酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも1種のモノマーを触媒の存在下に反応させるか、または上記一般式(1)で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも1種のモノマー0.5~100モル%、より好ましくは10~99.999モル%と、他の芳香族モノマー、好ましくは上記一般式(A)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種のモノマー0~99.5モル%、好ましくは0.001~90モル%とを触媒の存在下に反応させることにより得られるが、使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子となる化合物(以下、「配位子成分」という。)、または配位子が配位された遷移金属錯体(銅塩を含む)、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。

#### 【0052】

ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物；塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物；塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物；塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

#### 【0053】

また、配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられる。これらのうち、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子成分である化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

#### 【0054】

さらに、配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、臭化ニッケル(2

、2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられる。これらのうち、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)が好ましい。

#### 【0055】

上記触媒系に使用することができる還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガ、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどが挙げられる。これらのうち、亜鉛、マグネシウム、マンガが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

#### 【0056】

また、上記触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物；フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられる。これらのうち、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

#### 【0057】

各成分の使用割合は、遷移金属塩または遷移金属錯体が、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.0001~10モル、好ましくは0.01~0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。

触媒系において、遷移金属塩および配位子成分を用いる場合、この配位子成分の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましく



は 1～10 モルである。0.1 モル未満では、触媒活性が不十分となることがあり、一方、100 モルを超えると、分子量が低下することがある。

#### 【0058】

また、還元剤の使用割合は、上記モノマーの総計 1 モルに対し、通常、0.1～100 モル、好ましくは 1～10 モルである。0.1 モル未満では、重合が十分進行しないことがあり、100 モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。

さらに、「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーの総計 1 モルに対し、通常、0.001～100 モル、好ましくは 0.01～1 モルである。0.001 モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であることがあり、100 モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。

#### 【0059】

使用することのできる重合溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、γ-ブチロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素などが挙げられる。これらのうち、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。

#### 【0060】

重合溶媒中における上記モノマーの総計の濃度は、通常、1～90 重量%、好ましくは 5～40 重量%である。

また、重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは 50～120℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100 時間、好ましくは 1～40 時間である。

#### 【0061】

このようにして上記一般式 (1) で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーを (共) 重合させるか、または上記一般式 (1) で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも 1

種のモノマーと、上記一般式 (A) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーとを共重合させることにより、ポリアリーレンを含む重合溶液が得られる。

#### 【0062】

このようにして得られるポリアリーレンの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量で、1 万～10 万、好ましくは 2 万～80 万である。

(スルホン酸基を有するポリアリーレン)

本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレンは、上記ポリアリーレンを加水分解して、上記一般式 (1') で表される構成単位中のスルホン酸エステル基 ( $-SO_3R$ ) をスルホン酸基 ( $-SO_3H$ ) に転換することにより得ることができる。

#### 【0063】

加水分解は、

(1) 少量の塩酸を含む過剰量の水またはアルコールに、上記ポリアリーレンを投入し、5 分間以上攪拌する方法

(2) トリフルオロ酢酸中で上記ポリアリーレンを 80～120℃程度の温度で 5～10 時間程度反応させる方法

(3) ポリアリーレン中のスルホン酸エステル基 ( $-SO_3R$ ) 1 モルに対して 1～3 倍モルのリチウムブロマイドを含む溶液、例えば N-メチルピロリドンなどの溶液中で上記ポリアリーレンを 80～150℃程度の温度で 3～10 時間程度反応させた後、塩酸を添加する方法  
などを挙げることができる。

#### 【0064】

このようにして得られる、スルホン酸基を有するポリアリーレン中の、スルホン酸基量は、0.5～3 meq/g、好ましくは 0.8～2.8 meq/g である。0.5 meq/g 未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方 3 meq/g を超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマー、もしくは、水溶性でなくとも熱水に可溶となってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。

## 【0065】

上記のスルホン酸基量は、芳香族スルホン酸エステル誘導体と化合物（A）の使用割合、さらにモノマーの種類、組合せを変えることにより、容易に調整することができる。

また、スルホン酸基を有するポリアリーレンの構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルによって、 $1,230\sim 1,250\text{ cm}^{-1}$ のC—O—C吸収、 $1,640\sim 1,660\text{ cm}^{-1}$ のC=O吸収などにより確認でき、また、核磁気共鳴スペクトル（ $^1\text{H-NMR}$ ）により、 $6.8\sim 8.0\text{ ppm}$ の芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

## 【0066】

本発明においては、ポリアリーレン中のスルホン酸エステル基（ $-\text{SO}_3\text{R}$ ）の90%以上が、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）に転換していることが好ましい。

（高分子固体電解質）

本発明に係る高分子固体電解質は、上述したようなスルホン酸基を有するポリアリーレンからなる。

## 【0067】

本発明の高分子固体電解質は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用プロトン伝導膜、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能である。

（プロトン伝導膜）

本発明のプロトン伝導膜は、上記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなり、スルホン酸基を有するポリアリーレンからプロトン伝導膜を調製する際には、上記スルホン酸基を有するポリアリーレン以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用してもよい。

## 【0068】

本発明では、スルホン酸基を有するポリアリーレンを、溶剤に溶解して溶液とした後、キャストイングにより、基体上に流延し、フィルム状に成形するキャストイング法などにより、フィルム状に成形することによりプロトン伝導膜を製造することができる。ここで、上記基体としては、通常の溶液キャストイング法に

用いられる基体であれば特に限定されず、例えばプラスチック製、金属製などの基体が用いられ、好ましくは、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムなどの熱可塑性樹脂からなる基体が用いられる。

#### 【0069】

スルホン酸基を有するポリアリーレンを溶解する溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノンなどの非プロトン系極性溶剤が挙げられ、特に溶解性、溶液粘度の面から、N-メチル-2-ピロリドン（以下「NMP」ともいう。）が好ましい。非プロトン系極性溶剤は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

#### 【0070】

またスルホン酸基を有するポリアリーレンを溶解させる溶媒として上記非プロトン系極性溶剤とアルコールとの混合物も用いることができる。アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、i s o-プロピルアルコール、s e c-ブチルアルコール、t e r t-ブチルアルコールなどが挙げられ、特にメタノールが幅広い組成範囲で溶液粘度を下げる効果があり好ましい。アルコールは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

#### 【0071】

なお、溶液粘度は、スルホン酸基を有するポリアリーレンの分子量や、ポリマー濃度にもよるが、通常、2,000～100,000 mPa・s、好ましくは3,000～50,000 mPa・sである。2,000 mPa・s未満では、成膜中の溶液の滞留性が悪く、基体から流れてしまうことがある。一方、100,000 mPa・sを超えると、粘度が高過ぎて、ダイからの押し出しができず、流延法によるフィルム化が困難となることがある。

#### 【0072】

キャストイング溶剤として高沸点溶剤を使用した場合、上記のようにして製膜したフィルム中には、溶剤が大量に残留する場合があるが、得られた未乾燥フィルムを水に浸漬することにより、未乾燥フィルム中の溶剤を水と置換することが

でき、得られるフィルム中の残留溶剤量を低減させることができる。

未乾燥フィルムを水に浸漬する際は、枚葉を水に浸漬するバッチ方式であっても良いし、通常得られる基板フィルム（例えば、PET）上に成膜された状態の積層フィルムのまま、または基板から分離した膜を水に浸漬させて、巻き取っていく連続方法でも適用できる。

#### 【0073】

バッチ方式の場合は、処理フィルムを枠にはめるなどの方式が処理されたフィルムの表面の皺形成が抑制されるので好都合である。

未乾燥フィルムを水に浸漬する際には、未乾燥フィルム 1 重量部に対し、水が 10 重量部以上、好ましくは 30 重量部以上の接触比となるようにすることがよい。得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量をできるだけ少なくするためには、できるだけ大きな接触比を維持するのがよい。また、浸漬に使用する水を交換したり、オーバーフローさせたりして、常に水中の有機溶媒濃度を一定濃度以下に維持しておくことも、得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量の低減に有効である。プロトン伝導膜中に残存する有機溶媒量の面内分布を小さく抑えるためには、水中の有機溶媒濃度を攪拌等によって均質化させることは効果がある。

#### 【0074】

本発明の方法により得られるプロトン伝導膜は、その乾燥膜厚が、通常 10 ～ 100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 20 ～ 80  $\mu\text{m}$  である。

また、本発明においては、上記ポリアリーレンを加水分解することなく、上述したような方法でフィルム状に成形した後、上記と同様の方法で加水分解することによりスルホン酸基を有するポリアリーレンからなるプロトン伝導膜を製造することもできる。

#### 【0075】

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体およびポリアリーレンは、上記のようなスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法に用いられる。

本発明に係るプロトン伝導膜は、プロトン伝導性、特に低湿度下におけるプロトン伝導性に優れる。

## 【0076】

## 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例において、スルホン酸等量、分子量、プロトン伝導度は以下のようにして求めた。

## 1. スルホン酸当量

得られたスルホン酸基を有するポリアリーレンの水洗水が中性になるまで洗浄し、フリーの残存している酸を除いて十分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF/水の混合溶剤に溶解し、フェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液を用いて滴定を行い、中和点から、スルホン酸当量を求めた。

## 2. 分子量の測定

加水分解前のポリアリーレンの重量平均分子量は、溶剤としてテトラヒドロフラン（THF）を用い、GPCによって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。加水分解後のスルホン酸基を有するポリアリーレンの分子量は、溶剤として臭化リチウムと燐酸を添加したN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶離液として用い、GPCによって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

## 3. プロトン伝導度の測定

交流抵抗は、5 mm幅の短冊状のプロトン伝導膜試料の表面に、白金線（ $\phi = 0.5 \text{ mm}$ ）を押し当て、恒温恒湿装置中に試料を保持し、白金線間の交流インピーダンス測定から求めた。すなわち、85℃、相対湿度90%、70%、30%の環境下で交流10 kHzにおけるインピーダンスを測定した。抵抗測定装置として、（株）NF回路設計ブロック製のケミカルインピーダンス測定システムを用い、恒温恒湿装置には、（株）ヤマト科学製のJW241を使用した。白金線は、5 mm間隔に5本押し当てて、線間距離を5～20 mmに変化させ、交流抵抗を測定した。線間距離と抵抗の勾配から、膜の比抵抗を算出し、比抵抗の逆数から交流インピーダンスを算出し、このインピーダンスから、プロトン伝導率を算出した。

## 【0077】

比抵抗  $R (\Omega \cdot \text{cm}) = 0.5 (\text{cm}) \times \text{膜厚} (\text{cm}) \times \text{抵抗線間勾配} (\Omega / \text{cm})$

### 【0078】

#### 【合成例1】

##### [オリゴマーの調製]

攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックを取り付けた 1 L の三つ口のフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF) 67.3 g (0.20 モル)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン(4,4'-DCBP) 60.3 g (0.24 モル)、炭酸カリウム 71.9 g (0.52 モル)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 300 mL、トルエン 150 mL をとり、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱し攪拌下 130℃ で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約3時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を130℃から徐々に150℃まで上げた。その後、反応温度を徐々に150℃まで上げながら大部分のトルエンを除去し、150℃で10時間反応を続けた後、4,4'-DCBP 10.0 g (0.040 モル) を加え、さらに5時間反応した。得られた反応液を放冷後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を4 L のメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン 300 mL に溶解した。これをメタノール 4 L に再沈殿し、目的の化合物 95 g (収率 85%) を得た。

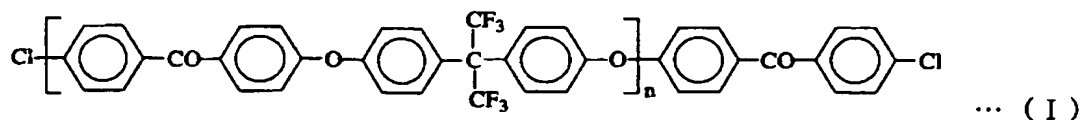
### 【0079】

得られた重合体のGPC (THF 溶媒) で求めたポリスチレン換算の重量平均分子量は 12,500 であった。また、得られた重合体はTHF、NMP、DMAc、スルホランなどに可溶で、Tg は 110℃、熱分解温度は 498℃ であった。

得られた化合物は式(I)で表されるオリゴマー(以下、「BCPAFオリゴマー」という。)であった。

### 【0080】

## 【化19】



## 【0081】

[ポリアリレンの重合]

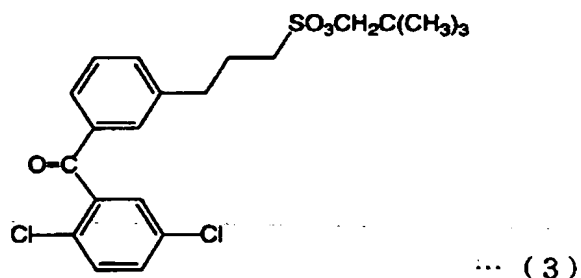
## 【0082】

## 【実施例1】

乾燥したN-メチルピロリドン (NMP) 60 mL を下記一般式 (3) で表される化合物 14.50 g (32.7 ミリモル) と BCPAF オリゴマー ( $M_n = 7,940$ ) 5.00 g (0.63 ミリモル)、 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 0.65 \text{ g}$  (1 ミリモル)、 $\text{PPh}_3$  33.50 g (13.33 ミリモル)、 $\text{NaI}$  0.65 g (4.83 ミリモル)、亜鉛末 5.45 g (83.33 ミリモル) の混合物中に窒素下で加えた。

## 【0083】

## 【化20】



## 【0084】

反応系を攪拌下に加熱し (最終的には  $74^\circ\text{C}$  まで加温)、3 時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇は観察された。重合反応溶液を THF 250 mL で希釈し、30 分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過し、濾液を大過剰のメタノール 1500 mL に注ぎ、凝固した。凝固物を濾集、風乾し、さらに THF / NMP (それぞれ 200 / 30 mL) に再溶解し、大過剰のメタノール 1500 mL で凝固析出させた。風乾後、加熱乾燥で目的の黄色フレーク状のネオペン



チル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体 20.54 g (収率 78%) を得た。GPC による分子量は、 $M_n = 52,600$ 、 $M_w = 174,300$  であった。

#### 【0085】

上記、ネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体 10 g をトリフルオロ酢酸 60 mL に徐々に加えた。粘濁な液体を温和な還流状態まで加温し、更にトリフルオロ酢酸 10 mL を追加した。このまま攪拌を継続し、計 5 時間反応させた。反応後、室温まで冷却し、生成した沈殿物を濾別した後、THF 500 mL に懸濁攪拌させ、洗浄した。更に、ろ過、真空乾燥を行い、粗生成物を得た。粗生成物を水で 3 回洗浄し、最終的に粉状ポリマーを得た。

#### 【0086】

得られたポリマーの 8 重量% NMP 溶液から、ガラス板上にキャストして製膜した。風乾、真空乾燥し、膜厚  $40\text{ }\mu\text{m}$  のフィルムを得た。IR スペクトルおよびイオン交換容量の定量分析から、スルホン酸エステル基は定量的にスルホン酸基に転換していることを確認した。

ポリマー中のスルホン酸基量は  $1.9\text{ meq/g}$  (重合時のモノマー仕込みモルからの理論値は  $1.9\text{ meq/g}$ ) であった。

#### 【0087】

得られたスルホン酸フィルムの特性を示す。

##### ①プロトン伝導度

・  $85^{\circ}\text{C} \cdot 95\% \text{RH}$  :  $0.232\text{ S/cm}$

・  $85^{\circ}\text{C} \cdot 70\% \text{RH}$  :  $0.098\text{ S/cm}$

・  $85^{\circ}\text{C} \cdot 30\% \text{RH}$  :  $0.021\text{ S/cm}$

#### 【0088】

##### 【発明の効果】

本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法は、ポリアリーレンを、スルホン酸基を有するポリアリーレンとする際にスルホン化剤が用いられないため安全性が高く、ポリマーを回収する際の処理の負荷が小さい。また、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、および導入位置を制御することが

容易である。

【 0 0 8 9 】

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体およびポリアリーレンは、上記のようなスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法に用いられる。

本発明に係るプロトン伝導膜は、プロトン伝導性に優れる。

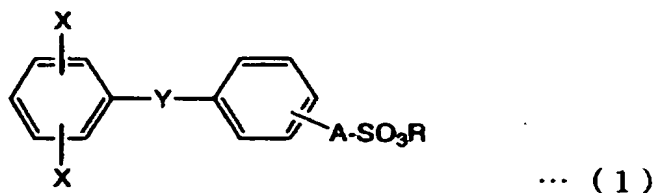
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安全で、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、導入位置を制御することが容易であるスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法およびスルホン酸基を有するポリアリーレン、該製造方法に好適に用いられるポリアリーレンおよび芳香族スルホン酸エステル誘導体を提供すること。上記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなる高分子固体電解質、プロトン伝導膜を提供すること。

【解決手段】 芳香族スルホン酸エステル誘導体は下記式（１）で表される；

【化１】



（式中、Xはフッ素を除くハロゲン原子、 $-\text{OSO}_3\text{CH}_3$ または $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$ 、Yは2価の有機基、Aは $-(\text{CH}_2)_m-$ または $-(\text{CF}_2)_m-$ （mは1～10の整数）、Rは炭素原子数4～20の炭化水素基。）。

スルホン酸基を有するポリアリーレン重合体の製造方法は、式（１）で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体を少なくとも含む芳香族化合物をカップリング重合し、得られたポリアリーレンを加水分解する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 6 7 0 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 3 2 6 ]

1. 変更新月日	1 9 9 0 年 9 月 6 日
[変更新理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
氏 名	本田技研工業株式会社

特願 2002-367042

出願人履歴情報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号  
氏 名 J S R 株式会社